

PATENT APPLICATION
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



In re application of

Ermanno FILIPPI

Appln. No.: 09/802,925

Confirmation No.: 7234

Filed: March 12, 2001

For: PROCESS FOR OBTAINING A HEATING FLUID AS INDIRECT HEAT SOURCE
FOR CARRYING OUT ENDOTHERMIC REACTIONS

RECEIVED

MAY 10 2001

TC 1700

Attorney Docket Q63473

Group Art Unit: 1764

Examiner: not yet assigned

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Robert V. Sloan
Registration No. 22,775

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: **Certified Copy of European Patent Application No. 00106237.1**

Date: May 8, 2001



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets



Q63473 2
09/802,925
181

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents joints à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

RECEIVED
MAY 10 2001
TC 1700

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

00106237.1

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

I.L.C. HATTEN-HECKMAN

DEN HAAG, DEN
THE HAGUE, 22/02/01
LA HAYE, LE





Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Blatt 2 der Bescheinigung
Sheet 2 of the certificate
Page 2 de l'attestation

Anmeldung Nr.:
Application no.: 00106237.1
Demande n°:

Anmeldetag:
Date of filing: 22/03/00
Date de dépôt:

Anmelder:
Applicant(s):
Demandeur(s):
AMMONIA CASALE S.A.
CH-6900 Lugano-Besso
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:
Title of the invention:
Titre de l'invention:

Process for obtaining a heating fluid as indirect heat source for carrying out endothermic reactions

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:
State:
Pays:

Tag:
Date:
Date:

Aktenzeichen:
File no.
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:
International Patent classification:
Classification internationale des brevets:

C01B3/38, B01J8/02, C09K5/18, B01J8/06

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:

Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/

Bemerkungen:
Remarks:
Remarques:

- 1 -

Titolo: "Processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta per l'effettuazione di reazioni endotermiche"

DESCRIZIONE

5 Campo di Applicazione

La presente invenzione fa riferimento ad un processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta per l'effettuazione di reazioni endotermiche, ad esempio reazioni di reforming di idrocarburi.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad un processo comprendente le fasi di:

- alimentare un flusso comprendente idrocarburi ed un flusso gassoso comprendente ossigeno opportunamente compressi ad un combustore;

- bruciare gli idrocarburi in presenza dell'ossigeno nel combustore con ottenimento di un fluido ad elevata temperatura comprendente biossido di carbonio e ossigeno.

La presente invenzione concerne altresì un processo per l'effettuazione di reazioni di reforming di idrocarburi in un reformer a scambiatore.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine di: "idrocarburi", si intende generalmente indicare idrocarburi gassosi leggeri (C1-C4) come ad esempio metano, gas naturale, gas di raffineria o idrocarburi liquidi leggeri, come ad esempio la nafta, e loro miscele. Mentre con il termine di: "flusso gassoso comprendente ossigeno", si intende generalmente indicare aria, aria arricchita con ossigeno od ossigeno puro.

Nel seguito della descrizione e nelle successive rivendicazioni, con il termine di: "reforming di

- 2 -

idrocarburi", si intende indicare la trasformazione endotermica - in presenza di vapore d'acqua - degli idrocarburi con l'ottenimento di composti quali l'idrogeno, il monossido di carbonio ed il biossido di carbonio, che
5 fungono da reagenti di base in molte reazioni chimiche.

Con il termine di: "reformer a scambiatore", si intende invece indicare una particolare apparecchiatura per il reforming degli idrocarburi. Questa apparecchiatura è concettualmente paragonabile ad uno scambiatore di calore.
10 La reazione di reforming viene fatta avvenire generalmente all'interno di una pluralità di tubi (fascio tubiero) riempiti di catalizzatore e attraversati dal flusso di idrocarburi e vapore d'acqua. Il calore di reazione viene fornito per scambio termico indiretto da un fluido
15 riscaldante lambente i tubi lato mantello.

Come noto, nel campo delle reazioni endotermiche ed in particolare delle reazioni di reforming di idrocarburi è sempre più sentita l'esigenza di ottenere dei processi che consentano un consumo energetico il più possibile contenuto
20 e allo stesso tempo possano venire attuati in apparecchiature o impianti di reforming semplici, affidabili, ad alta efficienza termica e che richiedono bassi costi di investimento e manutenzione.

Arte nota

25 Allo scopo di soddisfare la suddetta esigenza, sono stati da tempo proposti nel settore processi ad esempio per il reforming di idrocarburi, nei quali il calore di reazione viene fornito mediante scambio termico indiretto con un fluido riscaldante.

30 Processi di questo tipo sono ad esempio descritti nei seguenti articoli: "Synetix's advanced gas heated reformer, P.W. Farnell" e "New Kellogg Brown & Root ammonia process, Jim Gosnell"; entrambi presentati al '44th AIChE annual

- 3 -

meeting on safety in ammonia plants and related facilities'
Seattle, USA, 27-30 Settembre 1999.

Tali processi, che necessitano l'utilizzo di apparecchiature quali i reformer a scambiatore più sopra descritti, hanno a tutt'oggi trovato una applicazione pratica molto limitata richiedendo consumi energetici globali equivalenti o addirittura superiori rispetto ai reformer tradizionali di tipo a forno, ed introducendo nuovi problemi tecnologici non completamente risolti, come quello del "metal dusting".

Infatti, pur garantendo una maggiore efficienza di scambio termico tra i gas reagenti (idrocarburi e vapore d'acqua) ed il fluido riscaldante, così come una maggiore efficienza nel recupero di calore residuo del fluido riscaldante in uscita dal reformer a scambiatore, questo tipo di processi presenta tutta una serie di svantaggi, alcuni dei quali sono qui di seguito riportati.

Ad esempio, nel caso di una reazione di reforming di idrocarburi per l'ottenimento dei reagenti per la sintesi dell'ammoniaca, il calore necessario alla reazione di reforming, nel reformer a scambiatore (refomer primario), viene generalmente fornito per scambio termico indiretto con il gas caldo in uscita dall'apparecchiatura di reforming secondario.

Nell'apparecchiatura di reforming secondario, il calore di reazione viene fornito per scambio termico diretto dal calore risultante dalla reazione esotermica di combustione di un agente ossidante con parte degli idrocarburi e dell'idrogeno presente.

Dato però che l'agente ossidante in tale reformer secondario è generalmente aria, e che l'azoto immesso con tale agente ossidante deve essere quello stechiometrico per la successiva reazione di sintesi dell' NH_3 , ne segue che la quantità di calore disponibile per il reformer a

- 4 -

scambiatore è fissa, e comunque non sufficiente a permettere un soddisfacente reforming di idrocarburi.

Per ovviare a tale situazione vengono normalmente proposte due possibili soluzioni: 1) operare il reforming secondario
5 con un eccesso di agente ossidante, e cioè aria; 2) operare con aria arricchita in ossigeno.

La prima soluzione comporta l'inconveniente di dover comprimere una quantità d'aria largamente in eccesso a quella stechiometrica, (circa il 50 % in più). Inoltre,
10 l'azoto in eccesso non serve nella reazione di sintesi, e va perciò eliminato con sistemi dispendiosi, o lasciato arrivare al loop di sintesi dell'ammoniaca da cui deve venire spurgato, ed in questo caso nuoce alla reazione di sintesi. In entrambe i casi l'energia usata per la
15 compressione dell'eccesso di azoto è persa, aumentando di conseguenza i consumi energetici.

La seconda soluzione comporta l'onere di un sistema di arricchimento dell'aria che è costoso, e consuma una notevole quantità di energia.

20 Entrambe le soluzioni comportano inevitabilmente che il reformer a scambiatore operi dal lato fluido riscaldante in una atmosfera riducente contenente alte concentrazioni di CO. Questo fa sì che l'apparecchiatura sia soggetta al fenomeno del "metal dusting", che verrà descritto più
25 oltre.

Per ridurre i rischi connessi con il problema del "metal dusting", viene utilizzata durante il reforming degli idrocarburi una quantità di vapore di processo maggiore di quella necessaria, con ulteriori aumenti nei consumi.
30 Inoltre, si devono usare per la costruzione delle apparecchiature di reforming materiali sofisticati e costosi.

Nel caso in cui il gas riformato serva ad altri scopi, come per esempio per la produzione di idrogeno dove non è

- 5 -

presente la fase di reforming secondario, ed il fluido riscaldante è ottenuto mediante una combustione di idrocarburi, occorre che il fluido riscaldante così ottenuto fluisca nell'apparecchiatura di reforming a
5 scambiatore con una pressione sostanzialmente equivalente a quella dei gas reagenti (ad esempio circa 25 bar nel caso dell'idrogeno).

A questo scopo, è necessario comprimere il flusso comprendente ossigeno (generalmente aria) che funge da
10 comburente nella reazione di combustione degli idrocarburi per l'ottenimento del fluido riscaldante, alla pressione richiesta con conseguenti elevati consumi energetici.

Da notare, come tale compressione viene attuata in un compressore avente un rendimento termodinamico inferiore al
15 100%, tipicamente attorno al 70%.

I consumi energetici sono poi ulteriormente aggravati dal fatto che la portata d'aria da comprimere è molto elevata in quanto occorre operare la reazione di combustione per l'ottenimento del fluido riscaldante con un forte eccesso
20 d'aria (circa il 100%). In questo modo, si riduce la temperatura di fiamma all'interno del combustore a valori accettabili perché il fluido riscaldante così ottenuto non danneggi il reformer a scambiatore in cui avviene la reazione di reforming.

Inoltre, per il recupero dell'energia posseduta dal fluido riscaldante in uscita dal reformer a scambiatore è richiesta l'espansione di tale fluido in turbina. Tale espansione avviene con un rendimento termodinamico della turbina inferiore al 100%, tipicamente intorno al 70%,
30 comportando così ulteriori elevati consumi energetici.

Il rendimento totale del ciclo di compressione ed espansione del fluido riscaldante è pari al prodotto dei rendimenti del compressore e della turbina, cioè 70% moltiplicato 70% uguale a circa 50%. Ciò significa che

- 6 -

circa la metà dell'energia usata per comprimere il fluido riscaldante va persa.

Perciò, se si sommano i consumi energetici richiesti per la compressione del comburente a quelli per l'espansione del
5 fluido riscaldante, si ottiene un consumo energetico globale superiore rispetto a quello (comunque molto elevato) risultante dai processi tradizionali che impiegano reformer a forno.

A questo proposito è bene osservare come gli elevati
10 consumi energetici risultanti dai processi di reforming a scambio termico indiretto con un fluido riscaldante, sono relativi non tanto al processo di reforming di per se, quanto alle fasi di compressione ed espansione necessarie per l'ottenimento e la circolazione di un fluido
15 riscaldante idoneo ad essere impiegato in tale processo.

Ne consegue che a causa di questi svantaggi, i processi di reforming a scambio termico indiretto con un fluido riscaldante hanno trovato a tutt'oggi limitata applicazione pratica, nonostante l'apparecchiatura preposta per
20 l'attuazione di tale reforming (il reformer a scambiatore) presenti dei notevoli vantaggi in termini di costi di investimento e permetta di ottenere una maggiore efficienza di scambio termico e di recupero di calore rispetto ai reformer a forno utilizzati nei processi di reforming
25 tradizionali.

Sommario dell'Invenzione

Il problema tecnico che sta alla base della presente invenzione è quello di mettere a disposizione un processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di
30 calore in reazioni di reforming di idrocarburi, che consenta da un lato di attuare un processo di reforming utilizzando il reformer a scambiatore quale apparecchiatura di reforming, migliorandone le prestazioni in termini di affidabilità e costi di manutenzione, e allo stesso tempo

- 7 -

consenta un consumo energetico globale il più possibile contenuto e comunque inferiore rispetto ai processi tradizionali che impiegano i reformer a forno.

5 In accordo con la presente invenzione, il suddetto problema viene risolto da un processo del tipo più sopra indicato, il quale si caratterizza per il fatto di comprendere ulteriormente la fase di alimentare un flusso comprendente acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, al fluido ad elevata temperatura e/o al combustore.

10 Vantaggiosamente, grazie alla presenza di acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, nel fluido riscaldante alimentato all'apparecchiatura di reforming, è stato sorprendentemente possibile eliminare il rischio di "metal dusting" in tale apparecchiatura di reforming.

15 È noto agli esperti in materia che l'apparecchiatura di reformer a scambiatore più sopra descritta, che serve per l'attuazione dei processi di reforming nei quali il calore di reazione viene fornito mediante scambio termico indiretto con un fluido riscaldante, sono soggetti al
20 rischio di "metal dusting".

Tale fenomeno è una corrosione distruttiva e veloce delle parti dell'apparecchiatura sottoposte ad alte temperature, ad esempio che operano in un intervallo di temperatura tra 400 e 800 °C, ed ad una atmosfera ad azione riducente
25 comprendente monossido di carbonio.

Il "metal dusting", fenomeno non ancora del tutto conosciuto e spesso imprevedibile, dipende dal cosiddetto equilibrio di "Boudouard", e cioè dalla reazione tra due
30 molecole di monossido di carbonio che risultano in una molecola di biossido di carbonio ed una molecola di carbonio libero. Il carbonio libero, nelle suddette condizioni di temperatura ed in atmosfera riducente, si combina in varia misura con i metalli distruggendone la

- 8 -

struttura cristallina e causando una polverizzazione locale del metallo ("metal dusting").

A causa delle condizioni operative a cui è sottoposta la parte dell'apparecchiatura di reforming a scambiatore lambita dal fluido riscaldante, quest'ultima è particolarmente soggetta al fenomeno del "metal dusting", ed in particolare nel caso in cui il fluido riscaldante è stato ottenuto dalla combustione di idrocarburi.

Grazie al processo secondo la presente invenzione, il fluido riscaldante alimentato al reformer a scambiatore comprende vantaggiosamente una certa quantità acqua o di vapore d'acqua che rende l'atmosfera di quella parte dell'apparecchiatura di reforming a scambiatore lambita dal fluido riscaldante sufficientemente ossidante da impedire il verificarsi del "metal dusting", a tutto vantaggio di una maggiore affidabilità dell'apparecchiatura di reforming e di minori costi di manutenzione.

Inoltre, l'assenza di "metal dusting" resa possibile grazie al processo secondo la presente invenzione, permette una diminuzione dei costi di investimento richiesti per la realizzazione del reformer a scambiatore, in quanto possono venire impiegati materiali meno sofisticati e costosi per la loro costruzione rispetto all'arte nota.

Vantaggiosamente, il processo secondo la presente invenzione permette altresì di ridurre drasticamente i consumi energetici derivanti dalle fasi di compressione ed espansione richieste per l'ottenimento del fluido riscaldante e la sua circolazione nell'impianto di reforming, riducendo di conseguenza in modo semplice ed estremamente efficace i consumi energetici globali.

In particolare, alimentando al combustore il flusso comprendente acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, è stato sorprendentemente riscontrato che si ottiene vantaggiosamente un abbassamento della temperatura della

- 9 -

fiamma che si sviluppa durante la combustione degli idrocarburi per l'ottenimento del fluido riscaldante. Ciò permette di ridurre notevolmente la quantità del flusso comprendente ossigeno da utilizzare nel processo di
5 combustione dato che non è più necessario operare la combustione con eccesso di comburente per abbassare la temperatura di fiamma.

Ne consegue, che la portata del flusso comprendente ossigeno alimentato al combustore da comprimere alla
10 pressione operativa dell'apparecchiatura di reforming è nettamente inferiore rispetto all'arte nota, con conseguenti elevati risparmi in termini di consumi energetici.

Risultati particolarmente vantaggiosi dal punto di vista
15 dei consumi energetici sono stati ottenuti alimentando al fluido ad elevata temperatura e/o al combustore un flusso di vapore d'acqua ottenuto mediante evaporazione di un flusso di acqua in pressione.

Secondo una forma di realizzazione preferita della presente
20 invenzione, il flusso comprendente acqua è alimentato nel combustore sotto forma di vapore unitamente al flusso comprendente ossigeno.

A questo proposito, il presente processo prevede vantaggiosamente le fasi di:

- 25 - alimentare in pressione il flusso comprendente acqua nel flusso comprendente ossigeno a monte del combustore;
- riscaldare il flusso così ottenuto in modo da far evaporare almeno parzialmente l'acqua ed ottenere un flusso comprendente ossigeno e vapore d'acqua da alimentare a
30 detto combustore.

Alternativamente, il processo secondo l'invenzione prevede le fasi di:

- 10 -

- riscaldare il flusso comprendente acqua;

- alimentare in pressione il flusso comprendente acqua opportunamente riscaldato nel flusso comprendente ossigeno a monte del combustore, in modo da far evaporare almeno
5 parzialmente l'acqua ed ottenere un flusso comprendente ossigeno e vapore d'acqua.

Così facendo, nel flusso gassoso comprendente ossigeno può venire pompata acqua sotto forma di liquido e quindi con bassissimi consumi energetici. L'acqua viene solo
10 successivamente fatta evaporare a temperature relativamente basse, preferibilmente attorno ai 300°C, sfruttando fonti di calore già disponibili nel processo.

Da notare come, secondo un aspetto preferito della presente invenzione, il processo per l'ottenimento del fluido
15 riscaldante preveda la compressione unicamente del flusso gassoso comprendente idrocarburi e del flusso gassoso comprendente aria, evitando così la compressione del vapore d'acqua.

In altre parole, grazie alla presente invenzione, il flusso
20 comprendente acqua sotto forma di vapore alimentato al combustore oppure direttamente al fluido riscaldante ad alta temperatura fuoriuscente da quest'ultimo, non richiede consumi energetici di rilievo in quanto viene vantaggiosamente prodotto facendo evaporare acqua in
25 pressione, e cioè acqua preventivamente pompata fluente ad una pressione sostanzialmente corrispondente alla pressione di processo.

Inoltre, durante la fase di espansione del fluido riscaldante che segue la fase di scambio termico indiretto,
30 si ottengono elevati risparmi nei consumi energetici ed un rendimento del ciclo termodinamico più elevato rispetto all'arte nota.

Infatti, il vapore d'acqua, che è stato ottenuto con bassi consumi energetici, presente nel fluido riscaldante, viene

- 11 -

espanso unitamente al resto dei gas combusti contribuendo così ad aumentare sensibilmente la portata di tale fluido con un recupero energetico particolarmente vantaggioso.

5 In accordo con la suddetta forma di realizzazione preferita dell'invenzione, grazie alla presenza di vapore d'acqua nel flusso comprendente ossigeno da utilizzare quale comburente nella combustione degli idrocarburi, si osserva
10 vantaggiosamente un netto miglioramento del rendimento del ciclo termodinamico delle varie fasi di compressione ed espansione per l'ottenimento e la circolazione del fluido riscaldante, che si ripercuote vantaggiosamente nei consumi energetici che vengono così drasticamente ridotti.

15 A titolo di esempio, è stato riscontrato che a parità di produzione di reagenti gassosi per la sintesi dell'ammoniaca, il processo secondo la presente invenzione permette di realizzare un risparmio fino al 20% nel consumo di idrocarburi (metano) da bruciare per l'ottenimento del fluido riscaldante, rispetto ai processi secondo l'arte nota più sopra descritti. Ne consegue che la minor quantità
20 di idrocarburi da bruciare e quindi da comprimere permette di effettuare la compressione del flusso gassoso comprendente ossigeno con una potenza fino al 65% inferiore rispetto alla potenza di compressione richiesta secondo l'arte nota, con conseguenti notevoli risparmi in termini
25 di consumi energetici e costi di investimento.

Nonostante i processi di reforming basati sullo scambio termico indiretto con un fluido riscaldante e la relativa tecnologia dei reformer a scambiatore siano ormai noti da diversi decenni e nonostante l'esigenza sempre più
30 pressante nel settore di mettere a disposizione dei processi in grado di conseguire importanti risparmi energetici in relazione al reforming degli idrocarburi, è stato soltanto dopo gli studi effettuati dalla richiedente - in netto contrasto con gli insegnamenti anche più recenti
35 della tecnica nota in questo settore - che è stato possibile sviluppare un processo con i vantaggi più sopra

- 12 -

riportati. E cioè un processo in grado di fornire, con consumi energetici particolarmente contenuti, un fluido riscaldante idoneo ad essere utilizzato quale fonte di calore indiretto per il reforming degli idrocarburi e che
5 consente di preservare l'apparecchiatura di reforming dal rischio del "metal dusting", superando in modo semplice ed efficace gli inconvenienti più sopra citati con riferimento alla tecnica nota.

Le caratteristiche ed i vantaggi dell'invenzione
10 risulteranno maggiormente dalla descrizione di un esempio di attuazione del processo secondo il trovato, fatta qui di seguito, a titolo indicativo e non limitativo con riferimento al disegno allegato.

Breve descrizione del disegno

15 In tale disegno:

- la figura 1 mostra in modo generale e schematico uno schema a blocchi di un processo per il reforming di idrocarburi mediante scambio termico indiretto con un fluido riscaldante, nel quale è evidenziato il processo per
20 l'ottenimento di tale fluido riscaldante secondo una forma di realizzazione preferita della presente invenzione.

Descrizione dettagliata di una forma di realizzazione preferita

Con riferimento alla figura 1, con 1 è generalmente
25 rappresentato uno schema a blocchi di un processo per il reforming di idrocarburi, nel quale il calore di reazione viene fornito mediante scambio termico indiretto con un fluido riscaldante.

In particolare, un processo di questo tipo comprende il
30 processo di reforming degli idrocarburi vero e proprio, che concerne la conversione degli idrocarburi in composti chimici di base quali l'idrogeno, il monossido ed il biossido di carbonio, ed il processo per l'ottenimento del

- 13 -

fluido riscaldante che fornirà il calore di reazione durante il reformer degli idrocarburi.

Questi due processi sono tra loro concatenati e pertanto sono stati rappresentati congiuntamente, formando assieme
5 il processo di reforming generalmente indicato con 1.

In figura 1 sono state rappresentate unicamente le fasi di processo principali, tralasciando dettagli non essenziali per la realizzazione della presente invenzione e/o già noti al tecnico del ramo.

10 La fasi di processo relative specificatamente al reforming degli idrocarburi sono indicate in figura 1 dai blocchi 10, 11 e 12 e dalle linee di flusso 1, 2, 2a, 3 e 4.

In particolare, i blocchi 10-12 stanno ad indicare
15 rispettivamente una fonte di vapore d'acqua di processo (blocco 10), una fase di compressione di un flusso comprendente idrocarburi (blocco 11), ed una fase di reforming degli idrocarburi (blocco 12).

A loro volta, le linee di flusso indicano rispettivamente
20 un flusso gassoso comprendente vapore d'acqua (linea di flusso 1), un flusso comprendente idrocarburi (linee di flusso 2 e 2a), un flusso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua (linea di flusso 3), ed un flusso gassoso comprendente idrogeno (linea di flusso 4).

Con fonte di vapore d'acqua di processo (blocco 10) si
25 intende indicare una qualsiasi alimentazione di vapore d'acqua in pressione presente nel processo di reforming. Tale vapore d'acqua ha generalmente una pressione compresa tra 2 e 100 bar ed una temperatura compresa tra 120 e 600 °C. È naturalmente possibile utilizzare del vapore d'acqua
30 proveniente da una fonte esterna al processo di reforming.

Nell'esempio di figura 1, quale flusso gassoso comprendente idrocarburi (linea di flusso 2) viene impiegato un flusso

- 14 -

comprendente idrocarburi gassosi leggeri (preferibilmente C1-C4) come ad esempio metano o gas naturale.

Prima di venire miscelato con il flusso comprendente vapore d'acqua (linea di flusso 1) ed alimentato alla fase di reforming (blocco 12, linea di flusso 3), il flusso
5 comprendente idrocarburi è opportunamente compresso in una fase di compressione rappresentata dal blocco 11.

A questo proposito, il blocco 11 prevede un compressore per la compressione di tale flusso ad una pressione
10 preferibilmente compresa tra 2 e 100 bar.

A seconda della purezza e della temperatura del flusso comprendente idrocarburi, possono inoltre essere previste delle fasi ulteriori (non rappresentate perché convenzionali) di riscaldamento e desolfurazione dello
15 stesso.

Il flusso gassoso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua (linea di flusso 3) una volta alimentato al blocco 12, viene sottoposto alla fase di reforming, dove a seguito delle varie reazioni di reforming e di shift gli
20 idrocarburi vengono scomposti in sostanze di base quali l'idrogeno, il monossido di carbonio ed il biossido di carbonio.

Prima di essere introdotto nel blocco 12 per la reazione di reforming, il flusso gassoso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua può venire preriscaldato alla temperatura di
25 reazione in una fase preliminare di riscaldamento, non rappresentata in figura 1 perché convenzionale.

Per effettuare la fase di reforming degli idrocarburi, il blocco 12 comprende un apparecchiatura di reforming a
30 scambiatore (o reformer a scambiatore), di per se nota e che quindi che non verrà descritta con particolare dettaglio nel seguito della descrizione.

- 15 -

Tale apparecchiatura comprende al suo interno uno spazio di reazione riempito di catalizzatore, generalmente un fascio tubiero, attraversato dal flusso gassoso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua.

- 5 In uscita dalla fase di reforming (blocco 12) si ottiene un flusso - rappresentato dalla linea di flusso 4 - comprendente oltre all'idrogeno, anche - tra l'altro - monossido di carbonio e/o biossido di carbonio. A seconda della sua composizione, tale flusso 4 potrà venire
10 impiegato quale reagente di base in successive reazioni chimiche.

- Il flusso gassoso comprendente idrogeno proveniente dal blocco 12 (linea di flusso 4), viene in certi casi opportunamente raffreddato, utilizzando una o più correnti
15 di fluidi di raffreddamento, così da recuperare efficacemente il calore posseduto da tale flusso e consentire la condensazione del vapore d'acqua in esso ancora contenuto.

- L'acqua che si condensa durante questo raffreddamento può
20 venire vantaggiosamente utilizzata quale condensato o acqua di processo nel processo per l'ottenimento del fluido riscaldante secondo la presente invenzione, come verrà descritto in seguito.

- Le fasi di processo per l'ottenimento del fluido
25 riscaldante in accordo con la presente invenzione, sono invece indicate dai blocchi 11, 20-24 e dalle linee di flusso 2, 2b, 5-9.

- In particolare, i blocchi 20-24 stanno ad indicare rispettivamente una fase di compressione di un flusso
30 gassoso comprendente ossigeno (blocco 20), una fonte d'acqua (blocco 21), una fase di riscaldamento di un flusso comprendente ossigeno e acqua (blocco 22); una fase di miscelazione e combustione di un flusso gassoso comprendente idrocarburi con un flusso comprendente

- 16 -

ossigeno e vapore d'acqua (blocco 23), e una fase di espansione di un fluido riscaldante (blocco 24).

Il blocco 11 relativo alla fase di compressione del flusso gassoso comprendente idrocarburi è già stato
5 precedentemente descritto con riferimento al processo di reforming vero e proprio.

A loro volta, le linee di flusso indicano rispettivamente un flusso gassoso comprendente idrocarburi (linee di flusso 2 e 2b), un flusso gassoso comprendente ossigeno (linea di
10 flusso 5), un flusso comprendente acqua (linea di flusso 6), un flusso comprendente ossigeno e acqua (linea di flusso 7), un flusso gassoso comprendente ossigeno e vapore d'acqua (linea di flusso 8), ed un fluido riscaldante (linea di flusso 9).

15 Il flusso gassoso comprendente idrocarburi alimentato alla fase di combustione (blocco 23) tramite le linee di flusso 2 e 2b, è lo stesso di quello che viene alimentato alla fase di reforming (blocco 12) più sopra descritto (linee di flusso 2 e 2a).

20 Infatti, come evidenziato in figura 1, una parte (linea di flusso 2a) del flusso 2 proveniente dalla fase di compressione (blocco 11) viene miscelata con il flusso comprendente vapore d'acqua (linea di flusso 1) ed alimentato al blocco 12 (linea di flusso 3), mentre la
25 parte rimanente di tale flusso di idrocarburi (linea di flusso 2b) viene utilizzata quale combustibile nel blocco 23.

Generalmente, la parte del flusso gassoso comprendente idrocarburi alimentata alla fase di reforming (linea di
30 flusso 2a) è 2 volte la parte di tale flusso alimentata alla fase di combustione (linea di flusso 2b).

Per quanto riguarda la composizione e le caratteristiche di pressione e temperatura possedute dal flusso di idrocarburi 2b in entrata al blocco 23 si fa pertanto riferimento alla

- 17 -

descrizione più sopra riportata relativa alle linee di flusso 2 e 2a ed al blocco 11.

5 Resta naturalmente inteso che è pure possibile utilizzare, a seconda delle esigenze del caso, due flussi gassosi di idrocarburi separati, aventi composizione e caratteristiche di pressione e temperatura tra loro diverse. In questo caso (non rappresentato in figura 1), possono venire richieste due fasi distinte di compressione.

10 Nell'esempio di figura 1, quale flusso gassoso comprendente ossigeno (linea di flusso 5) è stata utilizzata aria.

15 Il flusso 5 d'aria, che rappresenta il comburente nella reazione di combustione (blocco 23), viene preventivamente compresso durante una fase di compressione (blocco 20) per portarlo alla pressione richiesta per la combustione con il flusso gassoso di idrocarburi.

A questo proposito, il blocco 20 prevede un compressore per la compressione di tale flusso ad una pressione preferibilmente compresa tra 2 e 100 bar.

20 Generalmente il flusso comprendente ossigeno (linea di flusso 5) ed il flusso comprendenti idrocarburi (linea di flusso 2) vengono compressi in modo da ottenere un fluido riscaldante avente una pressione sostanzialmente equivalente alla pressione dei reagenti alimentati all'apparecchiatura di reforming (blocco 12).

25 Secondo una forma di realizzazione preferita del processo secondo la presente invenzione, rappresentata in figura 1, al flusso gassoso comprendente aria proveniente dalla fase di compressione (blocco 20) si unisce vantaggiosamente il flusso comprendente acqua (linea di flusso 6) proveniente
30 dalla fonte d'acqua indicata con il blocco 21.

La fonte d'acqua può essere una fonte esterna al processo oppure, preferibilmente, acqua di recupero proveniente da altre parti del processo, come ad esempio il condensato di

- 18 -

processo ottenuto dal raffreddamento del flusso comprendente idrogeno fuoriuscente dalla fase di reforming (blocco 12).

5 In ogni caso, il flusso d'acqua proveniente dal blocco 21 viene vantaggiosamente alimentato in pressione al flusso 5 d'aria. Più precisamente, l'acqua viene pompata nel flusso d'aria ad una pressione sostanzialmente equivalente alla pressione dell'aria stessa proveniente dal blocco 20.

10 Il flusso comprendente aria e acqua (linea di flusso 7) ottenuto dall'unione delle linee di flusso 5 e 6 viene vantaggiosamente inviato ad una fase di riscaldamento (blocco 22), per l'evaporazione almeno parziale dell'acqua contenuta in tale flusso e l'ottenimento di un flusso gassoso comprendente aria e vapore d'acqua (linea di flusso
15 8).

A questo proposito, risultati particolarmente soddisfacenti sono stati ottenuti facendo evaporare totalmente l'acqua contenuta nel flusso 7 a temperature relativamente basse, ad esempio comprese tra 100 e 300 °C.

20 Il blocco 22 dove avviene la fase di riscaldamento può comprendere uno o più scambiatori di calore di tipo convenzionale e non rappresentati. Preferibilmente, la fase di riscaldamento viene effettuata in una pluralità di scambiatori di calore disposti in serie, così da aumentare
25 l'efficienza di scambio termico.

L'evaporazione dell'acqua può comunque avvenire in una fase successiva del processo, ad esempio nel combustore durante la miscelazione del comburente con gli idrocarburi o addirittura durante la combustione di quest'ultimi.

30 Per la fase di riscaldamento del flusso 7 sono previsti uno o più scambiatori di calore. Quale fluido di riscaldamento del flusso comprendente aria e acqua può venire vantaggiosamente impiegato il fluido riscaldante

- 19 -

fuoriuscente dalla fase di reforming (linea di flusso 9) come verrà in seguito descritto con maggior dettaglio.

Il flusso gassoso comprendente aria e vapore d'acqua (linea di flusso 8) viene quindi miscelato con il flusso
5 comprendente idrocarburi (linea di flusso 2b) all'interno del blocco 23 dove avviene la fase di combustione degli idrocarburi, con l'ottenimento di un fluido riscaldante ad elevata temperatura (linea di flusso 9).

Secondo una forma di realizzazione alternativa del presente
10 processo, non rappresentata, il flusso di idrocarburi ed il flusso comprendente ossigeno possono venire alimentati congiuntamente nel combustore, venendosi così a miscelare all'esterno di quest'ultimo.

Inoltre, sempre secondo forme di realizzazione alternative
15 e non rappresentate della presente invenzione, il flusso comprendente acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, può venire alimentato dal blocco 21 al flusso comprendente idrocarburi (linea di flusso 2b), oppure direttamente al combustore (blocco 23), o addirittura a valle dello stesso,
20 nel fluido ad alta temperatura di gas combusti (linea di flusso 9).

Il blocco 23 dove avviene la fase di combustione comprende generalmente un combustore all'interno del quale sono
25 disposti uno o più bruciatori per la combustione della miscela idrocarburi/aria.

Il flusso riscaldante (linea di flusso 9) dal blocco 23 viene quindi impiegato nella fase di reforming (blocco 12) quale fonte di calore indiretta per il reforming degli idrocarburi.

30 La temperatura del fluido riscaldante ottenuto nel blocco 23 è generalmente compresa tra 1400 e 1800 °C, preferibilmente attorno ai 1500 °C.

- 20 -

Il fluido riscaldante è costituito da un flusso sostanzialmente gassoso comprendente tra l'altro biossido di carbonio, azoto e ossigeno.

5 Vantaggiosamente, grazie al processo secondo la presente invenzione, il fluido riscaldante comprende inoltre acqua, preferibilmente sotto forma di vapore. La presenza di acqua nel fluido riscaldante inviato alla fase di reforming (linea di flusso 9 e blocco 12) rende quest'ultimo
10 sufficientemente ossidante e consente così di eliminare il rischio di "metal dusting" a cui sono generalmente soggetti i reformer a scambiatore preposti per l'attuazione del processo di reforming degli idrocarburi.

A questi vantaggi si aggiungono inoltre tutti i vantaggi dovuti ad un miglioramento del ciclo termodinamico delle
15 fasi di compressione ed espansione del fluido riscaldante così come ad una riduzione dei consumi energetici, precedentemente descritti.

Risultati particolarmente soddisfacenti sono stati ottenuti alimentando acqua, preferibilmente sotto forma di vapore,
20 al combustore (blocco 23) e/o al fluido ad alta temperatura in uscita dal combustore (linea di flusso 9) in una quantità compresa tra 0.1 e 0.7 volte rispetto al flusso comprendente ossigeno.

In uscita dal blocco 12, il fluido riscaldante (linea di
25 flusso 9) possiede una temperatura inferiore rispetto alla temperatura di immissione nel blocco 12, avendo ceduto calore per la reazione di reforming degli idrocarburi.

Tale temperatura è comunque sufficientemente elevata (500 - 800 °C) da consentire, secondo una forma di realizzazione
30 preferita della presente invenzione, il riscaldamento - per scambio termico indiretto - e la conseguente evaporazione dell'acqua compresa nel flusso 7 alimentato alla fase di riscaldamento indicata dal blocco 22 di figura 1.

- 21 -

In uscita dal blocco 22, il fluido riscaldante ulteriormente raffreddato (linea di flusso 9) viene infine fatto espandere in una fase di espansione (blocco 24) effettuando così un vantaggioso recupero dell'energia di compressione.

Il blocco 24, comprende generalmente almeno una turbina per consentire l'espansione desiderata del fluido riscaldante.

Grazie alla presenza di vapore d'acqua nel fluido riscaldante, la portata di gas da espandere nella turbina risulta essere sensibilmente maggiore rispetto ai processi secondo l'arte nota, permettendo così di migliorare il rendimento del ciclo termodinamico della turbina e quindi ridurre ulteriormente i consumi energetici.

Questo vantaggio è risultato essere particolarmente rilevante qualora il vapore d'acqua non viene preventivamente compresso, bensì ottenuto per evaporazione di un flusso d'acqua in pressione come nell'esempio di figura 1.

Il flusso riscaldante (linea di flusso 9) una volta raffreddato ed espanso viene quindi disperso nell'ambiente oppure condensato per recuperare l'acqua in esso contenuta.

A questo proposito è bene osservare che qualora il fluido riscaldante viene disperso nell'ambiente, esso è particolarmente povero di sostanze inquinanti quali gli ossidi di azoto, in quanto la presenza di acqua nel combustore riduce vantaggiosamente la formazione di tali composti.

Infine, il flusso gassoso comprendente - tra l'altro - idrogeno e monossido di carbonio (linea di flusso 4) ottenuto dalla fase di reforming (blocco 12) può essere impiegato - una volta opportunamente purificato - quale composto di base per la sintesi chimica di prodotti quali ad esempio l'ammoniaca, il metanolo, oppure può essere

- 22 -

opportunamente depurato a idrogeno e/o monossido di carbonio puro per gli usi consueti.

Nel caso che il gas prodotto serva per la sintesi di ammoniaca è importante notare che tale gas può essere
5 inviato alla successiva fase di reforming secondario senza ulteriori trattamenti, e che il reforming secondario stesso non necessita di essere effettuato in presenza di eccessi stechiometrici di aria o dell'uso di aria arricchita in
10 ossigeno eliminando quindi le relative complicazioni in termini di costi e maggiori consumi energetici.

A questo proposito, in figura 1, con il blocco 30 è schematicamente indicata la o le fasi necessarie per la sintesi del prodotto desiderato, che fuoriesca dal blocco 30 tramite la linea di flusso 31.

15 Dato che tali fasi sono di tipo convenzionale e note al tecnico del ramo, esse non verranno descritte con maggiore dettaglio nel seguito della descrizione.

In accordo con una forma di realizzazione alternativa del processo di combustione secondo la presente invenzione, il
20 flusso gassoso comprendente aria (comburente, linea di flusso 5) viene arricchito con vapore d'acqua mediante saturazione adiabatica.

In questo caso, il processo di combustione prevede la fase di riscaldare il flusso comprendente acqua ed alimentarlo
25 in pressione nel flusso comprendete ossigeno (linea di flusso 5) a monte del combustore, in modo da far evaporare almeno parzialmente l'acqua ed ottenere un flusso comprendente ossigeno e vapore d'acqua.

Per aumentare al massimo la quantità di acqua evaporata nel
30 flusso comprendente ossigeno, è preferibile riscaldare opportunamente anche tale flusso.

Per l'attuazione del presente processo, la caratteristica di come il flusso gassoso comprendente aria viene

- 23 -

arricchito con vapore d'acqua non è particolarmente critica, potendo venire adottati metodi diversi da quelli qui descritti.

5 A questo proposito, la forma di realizzazione del processo esemplificata in figura 1 è da considerarsi unicamente una forma di realizzazione preferita e non limitativa della presente invenzione.

10 Come evidenziato in figura 1, secondo un ulteriore aspetto della presente invenzione, viene altresì messo vantaggiosamente a disposizione un processo per il reforming di idrocarburi in un reformer a scambiatore (blocco 12), comprendente le fasi di:

15 - alimentare un flusso gassoso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua (linea di flusso 3) in uno spazio di reazione (non rappresentato) comprendente catalizzatore nel reformer a scambiatore (blocco 12);

- alimentare un fluido riscaldante (linea di flusso 9) in uno spazio (non rappresentato) adiacente allo spazio di reazione nel reformer a scambiatore (blocco 12);

20 - far reagire cataliticamente il flusso gassoso comprendente idrocarburi per scambio termico indiretto con il fluido riscaldante, con ottenimento di un flusso gassoso comprendente idrogeno (linea di flusso 4),

25 che si caratterizza per il fatto che il fluido riscaldante (linea di flusso 9) comprende acqua, preferibilmente sotto forma di vapore.

Per i molteplici vantaggi derivanti dalla presenza di vapore d'acqua nel fluido riscaldante viene fatto riferimento alla precedente descrizione.

30 Vantaggiosamente, il fluido riscaldante è ottenuto mediante il processo più sopra descritto, preferibilmente secondo il processo descritto con riferimento all'esempio di figura 1.

- 24 -

Secondo un aspetto particolarmente preferito e vantaggioso del processo per il reforming di idrocarburi appena descritto, viene prevista la fase ulteriore di raffreddare il fluido riscaldante in uscita dal reformer a scambiatore (linea di flusso 9) per scambio termico indiretto con un
5 flusso comprendente ossigeno e/o e acqua (linea di flusso 7) alimentato al combustore (blocco 23).

In questo caso, la fase di raffreddare il fluido riscaldante corrisponde alla fase di riscaldare il flusso comprendente aria e acqua rappresentata in figura 1 dal
10 blocco 22.

Secondo un suo ulteriore aspetto, per i vantaggi del quale viene fatto riferimento alla precedente descrizione, la presente invenzione prevede inoltre l'uso di acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, in un processo per
15 l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta per l'effettuazione di reazioni endotermiche, ad esempio di reforming di idrocarburi.

*** * ***

Da quanto più sopra esposto emergono con chiarezza i numerosi vantaggi raggiunti dalla presente invenzione; in particolare si riesce ad ottenere un processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore in reazioni di reforming di idrocarburi
20 particolarmente efficiente e a bassi consumi energetici, la cui attuazione risulta essere estremamente semplice, affidabile, e non richiede elevati costi di investimento e di manutenzione.

22-03-2000

- 25 -

RIVENDICAZIONI

1. Processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta per l'effettuazione di reazioni endotermiche, comprendente le fasi di:
- 5 - alimentare un flusso comprendente idrocarburi ed un flusso gassoso comprendente ossigeno opportunamente compressi ad un combustore;
- bruciare detti idrocarburi in presenza di detto ossigeno nel combustore con ottenimento di un fluido ad elevata
- 10 temperatura comprendente biossido di carbonio, e ossigeno;
- caratterizzato dal fatto di comprendere ulteriormente la fase di alimentare un flusso comprendente acqua, preferibilmente sotto forma di vapore, a detto fluido ad elevata temperatura e/o a detto combustore.
- 15 2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di alimentare detta acqua in una quantità compresa tra 0.1 e 0.7 volte rispetto al flusso comprendente ossigeno.
3. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
- 20 fatto che detto flusso comprendente acqua è alimentato a detto fluido ad elevata temperatura e/o a detto combustore sotto forma di vapore ottenuto mediante evaporazione di un flusso di acqua in pressione.
4. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
- 25 fatto che detto flusso comprendente acqua è alimentato in detto combustore sotto forma di vapore unitamente a detto flusso comprendente ossigeno.
5. Processo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto di comprendere le fasi di:
- 30 - alimentare in pressione detto flusso comprendente acqua in detto flusso comprendete ossigeno a monte di detto combustore;

- 26 -

- riscaldare il flusso così ottenuto in modo da far evaporare almeno parzialmente detta acqua ed ottenere un flusso comprendente ossigeno e vapore d'acqua.

5 6. Processo secondo la rivendicazione 4, caratterizzato dal fatto di comprendere le fasi di:

- riscaldare detto flusso comprendente acqua;

10 - alimentare in pressione il flusso comprendente acqua opportunamente riscaldato nel flusso comprendente ossigeno a monte di detto combustore, in modo da far evaporare almeno parzialmente detta acqua ed ottenere un flusso comprendente ossigeno e vapore d'acqua.

7. Processo per l'effettuazione di reazioni di reforming di idrocarburi in un reformer a scambiatore, comprendente le fasi di:

15 - alimentare un flusso gassoso comprendente idrocarburi e vapore d'acqua in uno spazio di reazione comprendente catalizzatore in detto reformer a scambiatore;

- alimentare un fluido riscaldante in uno spazio adiacente a detto spazio di reazione in detto reformer a scambiatore;

20 - far reagire cataliticamente detto flusso gassoso comprendente idrocarburi per scambio termico indiretto con detto fluido riscaldante, con ottenimento di un flusso gassoso comprendente idrogeno,

25 caratterizzato dal fatto che detto fluido riscaldante comprende acqua preferibilmente sotto forma di vapore.

8. Processo secondo la rivendicazione 7, caratterizzato dal fatto che detto fluido riscaldante è ottenuto mediante il processo in accordo con una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 6.

30 9. Processo secondo la rivendicazione 8, caratterizzato dal fatto di comprendere ulteriormente la fase di raffreddare

22-03-2000

- 27 -

il fluido riscaldante in uscita dal reformer a scambiatore per scambio termico indiretto con un flusso comprendente ossigeno e/o acqua alimentato a detto combustore.

10. Uso dell'acqua, preferibilmente sotto forma di vapore,
5 in un processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta per l'effettuazione di reazioni endotermiche, ad esempio di reforming di idrocarburi.

- 28 -

RIASSUNTO

Un processo per l'ottenimento di un fluido riscaldante quale fonte di calore indiretta in reazioni di reforming di idrocarburi, dove un flusso comprendente idrocarburi ed un
5 flusso gassoso comprendente ossigeno opportunamente compressi vengono alimentati ad un combustore e quindi bruciati con ottenimento di un fluido ad elevata temperatura, si contraddistingue per il fatto di alimentare un flusso comprendente acqua, preferibilmente sotto forma
10 di vapore, al fluido ad elevata temperatura e/o a al combustore.

1/1

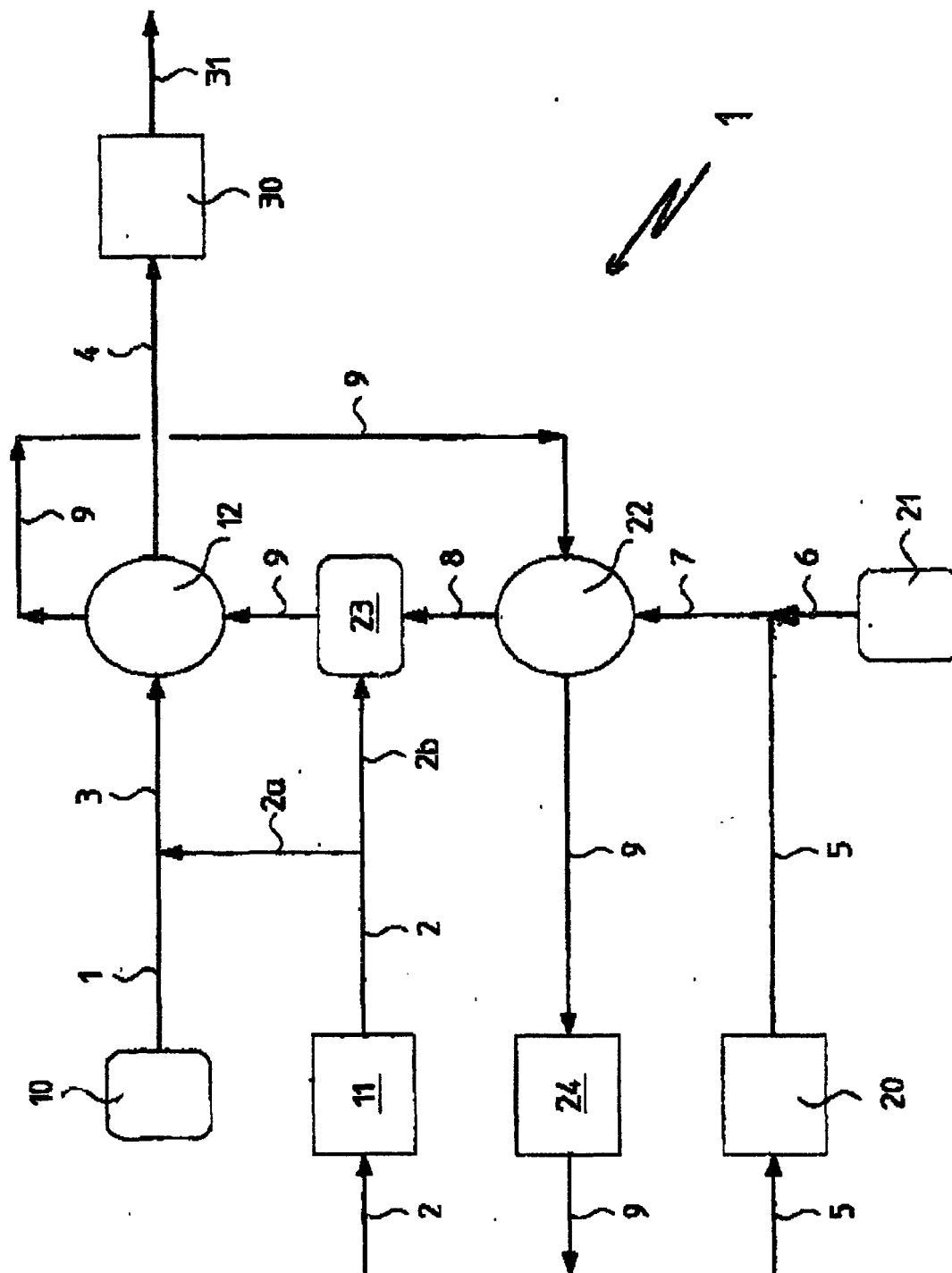


Fig.1

